

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-237480

(P2002-237480A)

(43) 公開日 平成14年8月23日 (2002.8.23)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード(参考)
H 0 1 L 21/304	6 4 5	H 0 1 L 21/304	6 4 5 C 4 G 0 7 5
B 0 1 J 19/08		B 0 1 J 19/08	H 5 F 0 0 4
H 0 1 L 21/205		H 0 1 L 21/205	5 F 0 4 5
21/3065		H 0 5 H 1/26	
H 0 5 H 1/26		1/46	M
審査請求 未請求 請求項の数14 O L (全 12 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2001-200835(P2001-200835)

(22) 出願日 平成13年7月2日(2001.7.2)

(31) 優先権主張番号 特願2000-229322(P2000-229322)

(32) 優先日 平成12年7月28日(2000.7.28)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願2000-369489(P2000-369489)

(32) 優先日 平成12年12月5日(2000.12.5)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000002174

積水化学工業株式会社

大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号

(72) 発明者 下西 弘二

大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学工業株式会社内

(72) 発明者 屋良 卓也

大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学工業株式会社内

(74) 代理人 100106596

弁理士 河備 健二

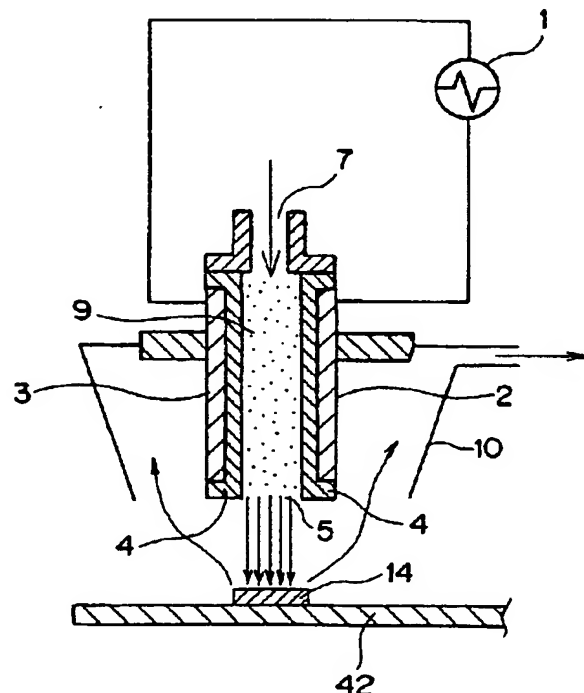
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 放電プラズマ処理方法

(57) 【要約】

【課題】 大面積基材の処理が可能で、均一で高速処理及が可能で、さらに、基材にダメージを与えない常圧プラズマ処理方法の提供。

【解決手段】 大気圧近傍の圧力下、対向する電極の少なくとも一方の対向面に固体誘電体を設置し、当該電極間に処理ガスを導入しパルス状の電界を印加することにより得られる放電プラズマを、放電空間外に配置された被処理基材に誘導して接触させることを特徴とする放電プラズマ処理方法。この方法を採用することにより、大面積基材を容易に処理することができ、さらに、処理中の処理基材への電気的、熱的負担を軽減することができるようになった。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 大気圧近傍の圧力下、対向する電極の少なくとも一方の対向面に固体誘電体を設置し、当該電極間に処理ガスを導入しパルス状の電界を印加することにより得られる放電プラズマを、放電空間外に配置された被処理基材に誘導して接触させることを特徴とする放電プラズマ処理方法。

【請求項 2】 対向する電極が、平行平板型電極であることを特徴とする請求項 1 に記載の放電プラズマ処理方法。

【請求項 3】 対向する電極が、複数組の平行平板電極の組み合わせであることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の放電プラズマ処理方法。

【請求項 4】 対向する電極が、ロール型電極であることを特徴とする請求項 1 に記載の放電プラズマ処理方法。

【請求項 5】 対向する電極が、対向平行平板型電極と対向ロール型電極の組み合わせであることを特徴とする請求項 1 に記載の放電プラズマ処理方法。

【請求項 6】 対向する電極で発生させたプラズマのプラズマ吹き出し口から被処理基材に向けて略垂直にガイドを設けてなることを特徴とする請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載の放電プラズマ処理方法。

【請求項 7】 対向電極で発生させたプラズマのプラズマ吹き出し口が、一辺 50 mm 以上であることを特徴とする請求項 1～6 のいずれか 1 項に記載の放電プラズマ処理方法。

【請求項 8】 電極及び／又は固体誘電体の表面粗度が、 $10\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項 1～7 のいずれか 1 項に記載の放電プラズマ処理方法。

【請求項 9】 被処理基材温度が、 120°C 以下であることを特徴とする請求項 1～8 のいずれか 1 項に記載の放電プラズマ処理方法。

【請求項 10】 パルス状の電界が、パルス立ち上がり及び／又は立ち下がり時間が $10\mu\text{s}$ 以下であることを特徴とする請求項 1～9 のいずれか 1 項に記載の放電プラズマ処理方法。

【請求項 11】 パルス状の電界が、電界強度が $10\sim 1000\text{ kV/cm}$ であることを特徴とする請求項 1～10 のいずれか 1 項に記載の放電プラズマ処理方法。

【請求項 12】 プラズマを被処理基材に接触させる際、放電状態が安定するまで予備放電を行い、その後プラズマを被処理基材に接触させることを特徴とする請求項 1～11 のいずれか 1 項に記載の放電プラズマ処理方法。

【請求項 13】 予備放電後にガス吹き出し口ノズルを基材表面上に移動させるノズル体待機機構を有することを特徴とする請求項 12 に記載の放電プラズマ処理方法。

【請求項 14】 被処理基材への処理が、複数の対向す

る電極からのプラズマで被処理基材の表裏両面を同時処理することを特徴とする請求項 1～13 のいずれか 1 項に記載の放電プラズマ処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、大気圧近傍の圧力下における常圧プラズマ処理方法に関し、特に、放電空間から離れた位置にある被処理体を常圧プラズマ処理する方法に関する。

10 【0002】

【従来の技術】従来から、低圧条件下でグロー放電プラズマを発生させて被処理体の表面改質、又は被処理体上に薄膜形成を行う方法が実用化されている。しかし、これらの低圧条件下における処理は、真空チャンバー、真空排気装置等が必要であり、表面処理装置は高価なものとなり、大面積基板等を処理する際にはほとんど用いられていなかった。このため、大気圧近傍の圧力下で放電プラズマを発生させる方法が提案されてきている。

【0003】これまでの常圧プラズマ処理法としては、ヘリウム雰囲気下で処理を行う方法が特開平 2-48626 号公報に、アルゴンとアセトン及び／又はヘリウムからなる雰囲気下で処理を行う方法が特開平 4-74525 号公報に開示されている。しかし、上記方法はいずれも、ヘリウム又はアセトン等の有機化合物を含有するガス雰囲気中でプラズマを発生させるものであり、ガス雰囲気が限定される。さらに、ヘリウムは高価であるため工業的には不利であり、有機化合物を含有させた場合には、有機化合物自身が被処理体と反応する場合が多く、所望する表面改質処理が出来ないことがある。

【0004】また、一般的常圧プラズマ処理方法では、特開平 6-2149 号公報、特開平 7-85997 号公報等に記載されているように、主に処理槽内部において、固体誘電体等で被覆した平行平板型電極間に被処理体を設置し、処理槽に処理ガスを導入し、電極間に電圧を印加し、発生したプラズマで被処理体を処理する方法が採られている。このような方法によると、被処理体全体を放電空間に置くこととなり、被処理体にダメージを与えることになりやすいという問題があった。

【0005】この問題を解決するものとして、被処理体の特定部分のみにプラズマ処理を行いやすく、しかも被処理物を連続的に処理することができる装置として、先端にプラズマガス吹き出し口を有するガン型プラズマ処理装置が開発されてきている。例えば、特開平 11-251304 号公報及び特開平 11-260597 号公報には、外側電極を備えた筒状の反応管及び反応管の内部に内側電極を具備し、両電極に冷却手段を設け、反応管内部でグロー放電を発生させ、反応管からプラズマジェットを吹き出して被処理体に吹きつけるプラズマ処理装置が開示されている。しかしながら、上記装置においては、交流によって発生したプラズマを利用しているた

め、高温化するものを冷却するというプロセスを含まざるを得ず、効率を悪くし、未だストリーマ放電が起こりやすいという問題を有している。また、吹き出し口が小さいので、大面積の処理を行うためには長時間を要し、さらに、均一な処理を行い難いという問題もあった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記問題に鑑み、高速処理及び大面積処理に対応可能でかつ、基材にダメージを与えない常圧プラズマ処理方法を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意研究した結果、パルス状の電界を用い、大気圧条件下で発生させたプラズマを放電空間外に配置した被処理基材に接触させることにより、均一で、高速処理が可能で、かつ基材にダメージを与えない処理を行うことができることを見出し、本発明を完成させた。

【0008】すなわち、本発明の第1の発明は、大気圧近傍の圧力下、対向する電極の少なくとも一方の対向面に固体誘電体を設置し、当該電極間に処理ガスを導入しパルス状の電界を印加することにより得られる放電プラズマを、放電空間外に配置された被処理基材に誘導して接触させることを特徴とする放電プラズマ処理方法である。

【0009】また、本発明の第2の発明は、対向する電極が、平行平板型電極であることを特徴とする第1の発明に記載の放電プラズマ処理方法である。

【0010】また、本発明の第3の発明は、対向する電極が、複数組の平行平板電極の組み合わせであることを特徴とする第1又は2の発明に記載の放電プラズマ処理方法である。

【0011】また、本発明の第4の発明は、対向する電極が、ロール型電極であることを特徴とする第1の発明に記載の放電プラズマ処理方法である。

【0012】また、本発明の第5の発明は、対向する電極が、対向平行平板型電極と対向ロール型電極の組み合わせであることを特徴とする第1の発明に記載の放電プラズマ処理方法である。

【0013】また、本発明の第6の発明は、対向する電極で発生させたプラズマのプラズマ吹き出し口から被処理基材に向けて略垂直にガイドを設けてなることを特徴とする第1～5のいずれかの発明に記載の放電プラズマ処理方法である。

【0014】また、本発明の第7の発明は、対向電極で発生させたプラズマのプラズマ吹き出し口が、一辺50mm以上であることを特徴とする第1～6のいずれかの発明に記載の放電プラズマ処理方法である。

【0015】また、本発明の第8の発明は、電極及び／又は固体誘電体の表面粗度が、 $10\mu\text{m}$ 以下であること

を特徴とする第1～7のいずれかの発明に記載の放電プラズマ処理方法である。

【0016】また、本発明の第9の発明は、被処理基材温度が、 120°C 以下であることを特徴とする第1～8のいずれかの発明に記載の放電プラズマ処理方法である。

【0017】また、本発明の第10の発明は、パルス状の電界が、パルス立ち上がり及び／又は立ち下がり時間が $10\mu\text{s}$ 以下であることを特徴とする第1～9のいずれかの発明に記載の放電プラズマ処理方法である。

【0018】また、本発明の第11の発明は、パルス状の電界が、電界強度が $10\sim 1000\text{ kV/cm}$ であることを特徴とする第1～10のいずれかの発明に記載の放電プラズマ処理方法である。

【0019】また、本発明の第12の発明は、プラズマを被処理基材に接触させる際、放電状態が安定するまで予備放電を行い、その後にプラズマを被処理基材に接触させることを特徴とする第1～11のいずれかの発明に記載の放電プラズマ処理方法である。

【0020】また、本発明の第13の発明は、予備放電後にガス吹き出し口ノズルを基材表面上に移動させるノズル体待機機構を有することを特徴とする第12の発明に記載の放電プラズマ処理方法である。

【0021】また、本発明の第14の発明は、被処理基材への処理が、複数の対向する電極からのプラズマで被処理基材の表裏両面を同時処理することを特徴とする第1～13のいずれかの発明に記載の放電プラズマ処理方法である。

【0022】

【発明の実施の形態】本発明は、大気圧近傍の圧力下、対向する電極の少なくとも一方の対向面に固体誘電体を設置し、当該電極間に、処理ガスを導入し、該電極間にパルス状の電界を印加することにより得られる放電プラズマを、放電空間から離れた位置に配置された被処理基材に誘導して接触させて処理する放電プラズマ方法である。以下に詳細に本発明を説明する。

【0023】上記大気圧近傍の圧力下とは、 $1.333\times 10^4\sim 10.664\times 10^4\text{ Pa}$ の圧力下を指す。中でも、圧力調整が容易で、装置が簡便になる $9.331\times 10^4\sim 10.397\times 10^4\text{ Pa}$ の範囲が好ましい。

【0024】大気圧近傍の圧力下では、ヘリウム、ケトン等の特定のガス以外は安定してプラズマ放電状態が保持されずに瞬時にアーク放電状態に移行することが知られているが、パルス状の電界を印加することにより、アーク放電に移行する前に放電を止め、再び放電を開始するというサイクルが実現されていると考えられる。

【0025】大気圧近傍の圧力下においては、本発明のパルス状の電界を印加する方法によって、初めて、ヘリウム等のプラズマ放電状態からアーク放電状態に至る時

間が長い成分を含有しない雰囲気において、安定して放電プラズマを発生させることが可能となる。

【0026】なお、本発明の方法によれば、プラズマ発生空間中に存在する気体の種類を問わずグロー放電プラズマを発生させることが可能である。公知の低圧条件下におけるプラズマ処理はもちろん、特定のガス雰囲気下の大気圧プラズマ処理においても、外気から遮断された密閉容器内で処理を行うことが必須であったが、本発明のグロー放電プラズマ処理方法によれば、開放系、あるいは、気体の自由な流失を防ぐ程度の低気密系での処理が可能となる。

【0027】さらに、大気圧での処理により高密度のプラズマ状態を実現出来るため、連続処理等の半導体素子の製造プロセスを行う上で大きな意義を有する。上記高密度のプラズマ状態の実現には、本発明が有する2つの作用が関係する。

【0028】第1に、電界強度が0.5~250kV/cmで、立ち上がり時間が100μs以下という、急峻な立ち上がりを有するパルス電界を印加することにより、プラズマ発生空間中に存在する気体分子が、効率よく励起する作用である。立ち上がりが遅いパルス電界を印加することは、異なる大きさを有するエネルギーを段階的に投入することに相当し、まず低エネルギーで電離する分子、すなわち、第一イオン化ポテンシャルの小さい分子の励起が優先的に起こり、次に高いエネルギーが投入された際にはすでに電離している分子がより高い準位に励起し、プラズマ発生空間中に存在する分子を効率よく電離することは難しい。これに対して、立ち上がり時間が100μs以下であるパルス電界によれば、空間中に存在する分子に一斉にエネルギーを与えることになり、空間中の電離した状態にある分子の絶対数が多く、すなわちプラズマ密度が高いということになる。

【0029】第2に、ヘリウム以外のガス雰囲気のプラズマを安定して得られることにより、ヘリウムより電子を多くもつ分子、すなわちヘリウムより分子量の大きい分子を雰囲気ガスとして選択し、結果として電子密度の高い空間を実現する作用である。一般に電子を多く有する分子の方が電離しやすい。前述のように、ヘリウムは電離しにくい成分であるが、一旦電離した後はアークに至らず、グロープラズマ状態で存在する時間が長いいため、大気圧プラズマにおける雰囲気ガスとして用いられてきた。しかし、放電状態がアークに移行することを防止できるのであれば、電離しやすい、質量数の大きい分子を用いるほうが、空間中の電離した状態にある分子の絶対数を多くすることができ、プラズマ密度を高めることができる。従来技術では、ヘリウムが90%以上存在する雰囲気下以外でのグロー放電プラズマを発生することは不可能であり、唯一、アルゴンとアセトンとからなる雰囲気中でsin波により放電を行う技術が特開平4-74525号公報に開示されているが、本発明者らの

追試によれば、実用レベルで安定かつ高速の処理を行えるものではない。また、雰囲気中にアセトンを含むため、親水化目的以外の処理は不利である。

【0030】上述のように、本発明は、ヘリウムより多数の電子を有する分子が過剰に存在する雰囲気、具体的には分子量10以上の化合物を10体積%以上含有する雰囲気下において、はじめて安定したグロー放電を可能にし、これによって表面処理に有利な、高密度プラズマ状態を実現するものである。

10 【0031】本発明で用いる処理ガスとしては、電界、好ましくはパルス電界を印加することによってプラズマを発生するガスであれば、特に限定されず、処理目的により種々のガスを使用できる。

【0032】薄膜の原料としての原料ガスとして、例えば、SiH₄、Si₂H₆、SiCl₄、SiH₂Cl₂、Si(CH₃)₄等のシラン含有ガスからアモルファスシリコン膜、ポリシリコン膜、また上記シラン含有ガスと無水アンモニア、窒素ガス等の窒素含有ガスからSiN膜、上記シラン含有ガスと上記窒素含有ガスとO₂、O₃等の酸素含有ガスからSiON膜がそれぞれ形成される。

【0033】また、SiH₄、Si₂H₆、テトラエトキシシラン等のシラン含有ガスと酸素ガスからSiO₂等の酸化膜が得られる。

【0034】また、Al(CH₃)₃、In(C₂H₅)₃、MoCl₆、WF₆、Cu(HFACAc)₂、TiCl₆等又はSiH₄等のシランガスの混合ガスから、Al、In、Mo、W、Cu等の金属薄膜、TiSi₂、WSi₂等の金属シリサイド薄膜を形成することができる。

30 【0035】また、In(Oi-C₃H₇)₃、Zn(OC₂H₅)₂、In(CH₃)₃、Zn(C₂H₅)₂等よりIn₂O₃+Sn、SnO₂+Sb、ZnO+Al等の透明導電膜が形成される。

【0036】また、B₂H₆、BCl₃とNH₃ガス等からBN膜、SiF₄ガスと酸素ガス等からSiOF膜、HSi(OR)₃、CH₃Si(OR)₃、(CH₃)₂Si(OR)₂等からポリマー膜等が形成される。

40 【0037】また、Ta(OC₂H₅)₅、Y(OiC₃H₇)₃、Y(C₂H₅)₃、Hf(OiC₃H₇)₄、Zn(C₂H₅)₂等からTa₂O₅、Y₂O₃、HfO₂、ZnO₂等の酸化膜等が形成される。

【0038】また、CO₂、CH₄、C₂H₅OH等の炭素含有ガスからDLC膜を形成することができる。

【0039】さらに、CF₄、C₂F₆、CF₃CFCF₂、C₄F₈等のフッ素含有化合物ガス、O₂、O₃、H₂O、CH₃OH、C₂H₅OH等の酸素含有化合物ガス、N₂、NH₃等の窒素含有化合物ガス、S
50 O₂、SO₃等のイオウ含有化合物ガス、アクリル酸、

メタクリルアミド、ポリエチレングリコールジメタクリル酸エステル等の重合性親水モノマーガス等をそれぞれの目的に応じて用いることができる。

【0040】また、ハロゲン系ガスを用いてエッチング処理、ダイシング処理を行ったり、酸素系ガスを用いてアッシング処理、レジスト処理や有機物汚染の除去を行ったり、アルゴン、窒素等の不活性ガスによるプラズマで表面クリーニングや表面改質を行うこともできる。

【0041】本発明では、上記原料ガスをそのまま処理ガスとして用いてもよいが、経済性及び安全性等の観点から、原料ガスを希釈ガスによって希釈し、これを処理ガスとして用いることもできる。希釈ガスとしては、ネオン、アルゴン、キセノン等の希ガス、窒素ガス等が挙げられる。これらは単独でも2種以上を混合して用いてもよい。従来、大気圧近傍の圧力下においては、ヘリウムの存在下の処理が行われてきたが、本発明の電界、好ましくはパルス状の電界を印加する方法によれば、上述のように、ヘリウムに比較して安価なアルゴン、窒素ガス中において安定した処理が可能である。

【0042】従来、大気圧近傍の圧力下においては、ヘリウムが大過剰に存在する雰囲気下で処理が行われてきたが、本発明の方法によれば、ヘリウムに比較して安価なアルゴン、窒素等の気体中における安定した処理が可能であり、さらに、これらの分子量の大きい、電子をより多く有するガスの存在下で処理を行うことにより、高密度プラズマ状態を実現し、処理速度を上げることが出来るため、工業上大きな優位性を有する。

【0043】原料ガスと希釈ガスとの混合比は、使用する希釈ガスの種類により適宜決定される。原料ガスの濃度が、処理ガス中の0.01~10体積%であることが好ましく、より好ましくは0.1~10体積%である。

【0044】上記電極としては、銅、アルミニウム等の金属単体、ステンレス、真鍮等の合金、金属間化合物等からなるものが挙げられる。電極の形状としては、特に限定されないが、電界集中によるアーク放電の発生を避けるために、対向電極間の距離が一定となる構造であることが好ましい。この条件を満たす電極構造としては、例えば、平行平板型、円筒型、円筒対向平板型、球対向平板型、双曲対向平板型、同軸円筒型構造等及びこれらの2種類以上の組み合わせが挙げられる。

【0045】また、略一定構造以外では、円筒対向円筒型で円筒曲率の大きなものもアーク放電の原因となる電界集中の度合いが小さいので対向電極として用いることができる。曲率は少なくとも半径20mm以上が好ましい。固体誘電体の誘電率にもよるが、それ以下の曲率では、電界集中によるアーク放電が集中しやすい。それぞれの曲率がこれ以上であれば、対向する電極の曲率が異なっても良い。曲率は大きいほど近似的に平板に近づくため、より安定した放電が得られるので、より好ましくは半径40mm以上である。

【0046】さらに、プラズマを発生させる電極は、一対のうち少なくとも一方の対向面に固体誘電体が配置されていれば良く、一対の電極は、短絡に至らない適切な距離をあけた状態で対向してもよく、直交してもよい。

【0047】上記固体誘電体は、電極の対向面の一方又は双方に設置する。この際、固体誘電体と接地される側の電極が密着し、かつ、接する電極の対向面を完全に覆うようにする。固体誘電体によって覆われずに電極同士が直接対向する部位があると、そこからアーク放電が生じやすい。

【0048】上記固体誘電体の形状は、シート状でもフィルム状でもよく、厚みが0.01~4mmであることが好ましい。厚すぎると放電プラズマを発生するのに高電圧を要することがあり、薄すぎると電圧印加時に絶縁破壊が起こり、アーク放電が発生することがある。また、固体誘電体の形状として、容器型のものも用いることができる。

【0049】固体誘電体の材質としては、例えば、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレンテレフタレート等のプラスチック、ガラス、二酸化珪素、酸化アルミニウム、二酸化ジルコニウム、二酸化チタン等の金属酸化物、チタン酸バリウム等の複酸化物等が挙げられる。

【0050】特に、25℃環境下における比誘電率が10以上のものである固体誘電体を用いれば、低電圧で高密度の放電プラズマを発生させることができ、処理効率が向上する。比誘電率の上限は特に限定されるものではないが、現実の材料では18,500程度のものが入手可能であり、本発明に使用出来る。特に好ましくは比誘電率が10~100の固体誘電体である。上記比誘電率が10以上である固体誘電体の具体例としては、二酸化ジルコニウム、二酸化チタン等の金属酸化物、チタン酸バリウム等の複酸化物を挙げることが出来る。

【0051】上記電極間の距離は、固体誘電体の厚さ、印加電圧の大きさ、プラズマを利用する目的等を考慮して適宜決定されるが、1~50mmであることが好ましい。1mm未満では、電極間の間隔を置いて設置するのに充分でないことがあり、一方、50mmを超えると、均一な放電プラズマを発生させるににくい。

【0052】なお、上記固体誘電体を設けられた対向する電極は、一対のみでなく、複数の電極を対向して配置することにより複数の放電空間を設けることができる。複数の放電空間を設けることにより、大容量の処理ガスのプラズマを発生させることができ、高速処理を行うことができる。

【0053】均一な放電を行うために、上記固体誘電体の表面、又は、電極が固体誘電体に被覆されずに放電空間側にある場合は、当該電極の表面は、表面粗度が10μm以下であることが好ましい。このために固体誘電体や電極の表面は、研磨処理することが好ましい。

【0054】本発明のパルス電界について説明する。図

1 にパルス電圧波形の例を示す。波形 (a)、(b) はインパルス型、波形 (c) はパルス型、波形 (d) は変調型の波形である。図 1 には電圧印加が正負の繰り返しであるものを挙げたが、正又は負のいずれかの極性側に電圧を印加するタイプのパルスを用いてもよい。また、直流が重畳されたパルス電界を印加してもよい。本発明におけるパルス電界の波形は、ここで挙げた波形に限定されず、さらに、パルス波形、立ち上がり時間、周波数の異なるパルスを用いて変調を行ってもよい。上記のような変調は高速連続表面処理を行うのに適している。

【0055】上記パルス電界の立ち上がり及び／又は立ち下がり時間は、 $10\mu\text{s}$ 以下が好ましい。 $10\mu\text{s}$ を超えると放電状態がアークに移行しやすく不安定なものとなり、パルス電界による高密度プラズマ状態を保持しにくくなる。また、立ち上がり時間及び立ち下がり時間が短いほどプラズマ発生の際のガスの電離が効率よく行われるが、 10ns 未満の立ち上がり時間のパルス電界を実現することは、実際には困難である。より好ましくは $10\text{ns} \sim 5\mu\text{s}$ である。なお、ここでいう立ち上がり時間とは、電圧変化が連続して正である時間、立ち下がり時間とは、電圧変化が連続して負である時間を指すものとする。

【0056】また、パルス電界の立ち下がり時間も急峻であることが好ましく、立ち上がり時間と同様の $10\mu\text{s}$ 以下のタイムスケールであることが好ましい。パルス電界発生技術によっても異なるが、立ち上がり時間と立ち下がり時間とが同じ時間に設定できるものが好ましい。

【0057】上記パルス電界の電界強度は、 $10 \sim 1000\text{kV/cm}$ となるようにするのが好ましい。電界強度が 10kV/cm 未満であると処理に時間がかかりすぎ、 1000kV/cm を超えるとアーク放電が発生しやすくなる。

【0058】上記パルス電界の周波数は、 $0.5 \sim 100\text{kHz}$ であることが好ましい。 0.5kHz 未満であるとプラズマ密度が低いため処理に時間がかかりすぎ、 100kHz を超えるとアーク放電が発生しやすくなる。より好ましくは、 $1 \sim 100\text{kHz}$ であり、このような高周波数のパルス電界を印加することにより、処理速度を大きく向上させることができる。

【0059】また、上記パルス電界におけるひとつのパルス継続時間は、 $0.5 \sim 200\mu\text{s}$ であることが好ましい。 $0.5\mu\text{s}$ 未満であると放電が不安定なものとなり、 $200\mu\text{s}$ を超えるとアーク放電に移行しやすくなる。より好ましくは、 $3 \sim 200\mu\text{s}$ である。ここで、ひとつのパルス継続時間とは、図 1 中に例を示してあるが、ON、OFF の繰り返しからなるパルス電界における、ひとつのパルスの連続する ON 時間を言う。

【0060】本発明において、プラズマを被処理基材に接触させる手段は、対向する電極間で発生させたプラズ

マを放電空間の外に配置された被処理基材に向かって導くようにして接触させる方法である。

【0061】本発明の方法は、基材が直接高密度プラズマ空間にさらされることが少なく、基材への電気的熱的負担が軽減された方法である。特に、低融点のプラスチックフィルムで電気回路が集積されたシリコンウェーハなどに処理することが可能な優れた方法である。

【0062】具体的方法としては、固体誘電体が延長されてプラズマ誘導ノズルを形成しており、放電空間の外に配置された被処理基材に向けて吹き付ける方法等が挙げられ、平行平板型電極と長尺型ノズル、同軸円筒型電極と円筒型ノズルの組み合わせを用いることができる。平行平板型電極と長尺型ノズルの組み合わせが面積処理を行うことができ好ましい。なお、ノズルの材質は、必ずしも上記の固体誘電体である必要がなく、上記電極と絶縁がとれていれば金属等でもかまわない。

【0063】また、低圧プラズマでは放電が広がりやすいため、プラズマを被処理基材の目的とするところに向かわせるために、対向する電極で発生させたプラズマのプラズマ吹き出し口から被処理基材に向けて略垂直にガイドを設けることが好ましい。このガイドにより、プラズマの拡散を防止することができる。

【0064】大面積の基材を処理することを考慮すると、上記ノズル先端のガス吹き出し口が、 50mm 以上であることが好ましい。また、発生したプラズマを効率よく使うために放電空間とガス吹き出し口の間は近い方がよく、このため、電極もガス吹き出し口の形状に沿った、 50mm 以上のものが好ましい。具体的には、長辺を有する (a) 平行平板電極や、(b) ロール電極とロール電極の組み合わせ、(c) ロール電極と板状電極の組み合わせ、(d) ロール電極と曲面電極の組み合わせが好ましい。図 2 に上記電極の断面図 (長辺方向と垂直な面) を示す。このような電極を用いて、大面積の処理を高速で行うためには、長辺方向が基材よりも大きいサイズの電極を用い、長辺と垂直方向に基材または電極を動かすことにより行う。本発明ではパルス電界を用いているので、上記のような 50mm を超える電極サイズでも安定した放電を継続することが可能であり、基材全面に渡って均一な処理を行うことが可能である。また、均一な処理を行うためには、電極を通る際のガスが長辺方向に渡って均一になるようになされていることが好ましい。

【0065】本発明の方法をマルチチャンバー化することもできる。すなわち、搬送方向に対して、異なるガスや処理条件のプラズマ装置を並べ、各装置で成膜やエッチングや洗浄処理を行うことにより、これらの工程を一括して連続で行うことが可能である。このマルチチャンバー装置中では、本発明のプラズマ処理方法と他の方法を組み合わせてもよい。また、複数組の電極からなる多段式の装置を用いて処理スピードを上げたり、それぞれ

の段に異なるガスを導入して積層膜を形成したりすることもできる。さらに、本発明の接触処理は、プラズマを発生させる対向電極を複数用いることにより被処理基材の片面を多段処理するだけに限らず、両面から行うことも可能である。一般に、常圧プラズマでは放電条件が狭いため、プラズマの影響を及ぼす範囲が限定されるため、裏面への処理の回りを容易にさけることができ、かつ、異なるプラズマを発生するリモートソースにより表裏異なったプラズマ処理を同時に行うことが可能である。特に、対向電極間に流す処理ガスを変更することにより表裏両面を異なったガスに基づくプラズマで同時に処理することもできる。

【0066】なお、本発明の方法と、対向する電極間で発生するプラズマの放電空間内に基材を配置して基材にプラズマを接触させる方法とを組み合わせ用いてもよい。

【0067】本発明のプラズマ処理は、従来の高温処理に比較して、低温、特に120℃以下の温度で処理できるところに特徴があり、このような低温下に処理することにより、特に熱的損傷等に敏感な基材に対しても適用可能となる。また、電極や基材を搬送する搬送手段等に冷却機構等を付与して温度をコントロールすることもできる。また、処理によっては、加熱機構を用いて高温で処理を行うこともできる。本発明の方法は、高温でも安定した処理を行うことができる。

【0068】また、本発明のプラズマ処理においては、基材表面の酸化防止や処理後の基材表面が大気中の湿潤空気やその他の不純物に接触することを防ぐ意味で、プラズマと基材との接触部近傍を不活性ガス雰囲気中で処理を行うこともできる。

【0069】プラズマと基材との接触部近傍を不活性ガス雰囲気中に保つ機構としては、不活性ガスによるガスカーテン機構、不活性ガスで満たされた容器中で処理を行う機構等が挙げられる。

【0070】上記不活性ガスによるガスカーテン機構としては、プラズマと基材との接触部近傍の周囲にガス排気機構を有し、その周囲に不活性ガスによるガスカーテン機構を有することにより、プラズマと基材との接触部近傍を不活性ガス雰囲気中に保つようにすることができる。

【0071】さらに、本発明の装置においては、電極に電圧印加開始から放電状態が安定するまで予備放電を行った後、ガス吹き出し口ノズルを基材表面に移動させるノズル体待機機構を有するプラズマ発生機構を用いることにより不良品の発生を抑えることができる。

【0072】さらにまた、基材を搬送する手段としては、基材がフィルム状のものであれば、繰り出しロールと巻き取りロールからなる搬送系を用い、枚葉のものであれば、搬送コンベア、搬送ロボット等の搬送系を用いることができる。

【0073】本発明における具体的な装置の例を図で以下に説明する。図3は、平行平板型長尺ノズルによりプラズマガスを被処理基材に吹き付ける装置と、ガス吹き出し口ノズルの周囲に設けられたガス吸引口を設けた装置と、被処理体の搬送機構を備えた装置の一例を示す図である。1は電極、2及び3は電極、4は固体誘電体、5はガス吹き出し口、7は処理ガス導入口、42は搬送ベルト、9は放電空間、10は排気ガス筒、14は被処理基材をそれぞれ表す。例えば、処理ガスは、矢印の方向にガス導入口7から放電空間9に導入され、電極2と電極3との間にパルス電界を印加することによって、プラズマとしてガス吹き出し口5から吹き出される。一方、被処理基材14は、ベルト42によりガス吹き出し口近傍に運ばれ、処理がされる。処理済みのガスは、排気ガス筒10より除去され、被処理基材に再付着して汚染することがない。搬送ベルト42は、送りスピードを任意に調整できるものを用いることにより処理の程度を変更でき、さらに冷却又は加熱機構を付加することもできる。また、ノズル体全体は、必要に応じて、電極間に電圧印加後、予備放電を行い、プラズマが安定するまで被処理体の外側で待機させるノズル待機機構を具備することもできるし、X-Y-Z移動機構を具備させて被処理基材上を掃引させることもできる。

【0074】上記排気ガス機構は、図3のように吹き出し口の近傍にガス吹き出し方向と揃えて設置する以外に、基材の周囲にガス吹き出し方向と垂直に排気するように設置したり、基材の処理面の逆側から排気するように設置したりすることもできる。

【0075】図4は、ガス吹き出し口を供えた円筒状固体誘電体を用いてプラズマガスを基材に吹き付ける装置と、ガス吹き出し口ノズルの周囲に設けられたドーナツ状のガス吸引口を設けた装置と、基材の搬送機構を備えた装置の一例を示す図である。1は電源、2は外側電極、3は内側電極、4は固体誘電体、5はガス吹き出し口、7は処理ガス導入口、10は排気ガス筒、14は被処理基材、41～43は搬送ベルトをそれぞれ表す。例えば、処理ガスは、白抜き矢印の方向にガス導入口7から筒状の固体誘電体容器内に導入され、筒状固体誘電体容器の外側に配設された電極2と筒状固体誘電体容器内部に配置された内側電極3との間にパルス電界を印加することによって、プラズマとしてガス吹き出し口5から吹き出される。一方、被処理基材14は、最初は搬入ベルト41により運ばれ、次に処理ベルト42によりガス吹き出し口に運ばれ、処理され、次いで搬出ベルト43で運び出されるという搬送工程からなっている。処理済みのガスは、排気ガス筒10より、除去され基材に再付着して汚染することがない。搬送ベルトは、送りスピードを任意に調整できるものを用いることにより処理の程度を変更でき、さらに冷却又は加熱機構を付加することもできる。また、筒状固体誘電体からなるノズル体は、

必要に応じて、電極間に電圧印加後、予備放電を行い、プラズマが安定するまで基材の外側で待機させるノズル待機機構を具備することもできるし、X-Y-Z移動機構を具備させて基材上を掃引させることもできる。

【0076】図5は、複数のプレート状電極により複数の放電空間を有するノズル体からなる装置により被処理基材を処理する方法の一例を説明する図である。1は電源、2、3は電極、5はガス吹き出し口、7は処理ガス導入口、14は被処理基材、41~43は搬送ベルトをそれぞれ表す。ただし、図示されていないが電極は、固体誘電体で被覆されている。例えば、処理ガスは、白抜き矢印の方向にガス導入口7から複数の放電空間を有するノズル体内に導入され、電極2と電極3との間にパルス電界を印加することによって、プラズマとしてガス吹き出し口5から吹き出される。一方、被処理基材14は、最初は搬入ベルト41により運ばれ、次に処理ベルト42によりガス吹き出し口に運ばれ、処理され、次いで搬出ベルト43で運び出されるという搬送工程からなっている。この装置においては、放電空間を多くすること

【0077】図6は、ロール電極を用いたノズル体を説明する斜視図である。ただし、ノズル体の内部を説明するために外側ケーシングの一部を点線で表してある。図7は図6の縦方向の断面図である。図6及び図7において、1は電源、2は接地ロール電極、3は印加ロール電極、4は固体誘電体、5はプラズマ吹き出し口、7は処理ガス導入口、30はケーシング、31は斜板、32は多孔板、33は処理ガス流通孔をそれぞれ表す。

【0078】処理ガスは、白抜きの矢印方向にガス導入口7から導入され、斜板31、多孔板32により長さ方向に流速が均一にされ、ロール電極間に印加されたパルス電界によりプラズマとしてプラズマガス吹き出し口5から吹き出され、近傍に配置される被処理基材に吹き付けられる。この装置においては、ノズル体は、X-Y-Z移動機構を具備させて基材を掃引することもでき、大面積基材を短時間に処理することができる。

【0079】さらに、本発明のノズル体は、電極に電圧印加開始から放電状態が安定するまで予備放電を行った後、ガス吹き出し口ノズルを基材表面に移動させることにより不良品の発生を抑えることができる。その装置の概略を図8に示す。

【0080】図8は、ノズル体待機機構を有するプラズマ発生機構を用いる一例を説明する図である。処理ガスをノズル体6に導入し、プラズマを基材14上に吹き付ける装置であるが、ノズル体6は、放電状態が安定するまでの予備放電時にはAの位置で待機し、放電状態が安定した後に基材14表面の窒化膜を形成すべき箇所Bに移動させて窒化膜の被着を開始する。また、この装置においては、支持台15を取り巻くリング状フード10を設けることにより、処理ガスの排気を行うことができ、

さらに、搬送ロボット20を併設することにより、カセット21から基材14の出し入れを行い、効率的に基材の処理を行うことができる。上記ノズル体待機機構は、ノズル体を掃引するためのX-Y-Z移動装置と併用することができる。また、不活性ガスで満たされた容器に収納することができる。

【0081】また、図9にシート状基材を処理する装置の一例を示す。ガス導入口7とガス吹き出し口5を備えた容器30内で、対向電極2及び3の少なくとも一方の対向面に固体誘電体を設置し、一方の電極と該固体誘電体又は該固体誘電体同士の間で励起された原料ガスが矢印方向に連続的にガス吹き出し口5からロールで移動しているシート状又はフィルム状基材14の表面に吹き付けられ基材上に薄膜16を形成する。

【0082】さらに、図10に一对の平行平板電極と一对の円筒型電極を組み合わせた装置の一例を示す。ガス導入口7とガス吹き出し口5を備えた容器30内には、電極2及び3からなる一对の平行平板電極と電極2'と3'からなる一对の円筒電極を有し、さらにガス吹き出し口5の先には被処理基材14に向けて略垂直にガイド6'を設けられている。原料ガスは、両電極対間で励起されプラズマを発生するが、円筒型電極を回転させることにより、より均一なプラズマとすることができ、さらにガイド6により基材14の表面にプラズマを集中することができる。

【0083】本発明のパルス電界を用いた大気圧放電では、全くガス種に依存せず、電極間において直接大気圧下で放電を生じせしめることが可能であり、より単純化された電極構造、放電手順による大気圧プラズマ装置、及び処理手法でかつ高速処理を実現することができる。また、パルス周波数、電圧、電極間隔等のパラメータにより処理に関するパラメータも調整できる。

【0084】本発明の処理方法は、絶縁膜、パッシベーション膜、光学膜等に用いる酸化膜、発光に用いるEL膜、絶縁膜、パッシベーション膜に用いる窒化膜、配線、燃料電池の触媒に用いる金属膜、パッシベーション、平滑性の付与、耐食コーティングに用いるDLC、ガラス基材、プラスチック基材上電極として用いる透明導電膜、高周波絶縁膜として用いるlow-k膜、高密度メモリー、圧電（エピソ）素子に用いるhigh-k膜、TFT（ガラス基材上のLSI）に用いるpoly-Si膜、太陽電池に用いるa-Si:H膜等のCVD膜形成に用いることができる。

【0085】また、半導体工程、電子部品の製造工程における、フォトレジスト、ディスカム等のアッシング処理、等方性又は異方性のエッチング処理、酸化膜除去、有機汚染物除去等の洗浄処理、酸化工程、ドーピング工程、アフターコーティング工程等に有効に用いることができる。

【0086】

【実施例】本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

【0087】実施例1

表面に0.5mm厚のアルミナをコーティングした200×50×8mmのSUS製平行平板型電極を用い、電極間間隔を2mmとした図3の装置を用い、被処理基材として回路基板を用い、処理ガスとして酸素25体積%とアルゴンガス75体積%の混合ガスを10L/minで導入し、次の条件で回路基板の表面洗浄処理を行った。

【0088】放電条件：波形（a）、立ち上がり／立ち下がり時間5μs、 V_{P-P} 12kV、周波数10KHz、処理時間30sec

【0089】発生したプラズマは、ストリーマのない、均一な放電状態であり、処理中の電極温度は60℃、基板温度は40℃であり、それぞれ最高値であった。処理後の回路基板の動作テストを行ったところ、正常に動作していた。ESCAによって処理前後の回路基板の表面の炭素の存在量を調べたところ、処理前が62atom%に対して、処理後は5atom%であり、優れた洗浄能力が確認された。

【0090】実施例2

処理ガスを乾燥空気20L/minとし、 V_{P-P} 20kVとしたこと以外は実施例1と同様にして、回路基板の表面洗浄処理を行った。ストリーマのない、均一な放電状態が得られ、処理中の電極温度は60℃、基板温度は40℃であり、それぞれ最高値であった。処理後の回路基板の動作テストを行ったところ、正常に動作していた。ESCAによって処理前後の回路基板の表面の炭素の存在量を調べたところ、処理前が62atom%に対して、処理後は4atom%であり、優れた洗浄能力が確認された。

【0091】比較例1

電極間に13.56MHz、250Wの高周波電圧を印加した以外は実施例1と同様にして、回路基板の表面洗浄処理を行った。ストリーマ放電が観察され、電極温度が上昇して200℃以上になり、そのまま処理を続けると危険なので、電圧印加から5secで処理を終了させた。処理後の回路基板の動作テストを行ったところ、動作していなかった。熱的損傷を受けてショートしたものと考えられる。

【0092】比較例2

電極間に13.56MHz、250Wの高周波電圧を印加し、処理ガスとしてヘリウム45体積%、アルゴン45体積%、酸素10体積%の混合ガスを用いた以外は実施例1と同様にして、回路基板の表面洗浄処理を行った。ただし、電極温度は、冷却装置を用いて200℃以下に保つようにした。ストリーマ放電が観察され、そのまま処理を続けると危険なので、電圧印加から10sec

cで処理を終了させた。そこで、処理ガスをヘリウム90体積%、酸素10体積%の混合ガスに変更して30sec処理を行った。基板温度は150℃となった。処理後の回路基板の動作テストを行ったところ、動作していなかった。熱的損傷を受けてショートしたものと考えられる。なお、ESCAによって処理前後の回路基板の表面の炭素の存在量を調べたところ、処理前が62atom%に対して、処理後は46atom%であった。

【0093】実施例3

図10の装置において、表面に0.5mm厚のアルミナをコーティングした200×50×8mmのSUS製平行平板型電極（電極間間隔を2mm）と表面に0.5mm厚のアルミナをコーティングした径25mmのSUS製ロール型電極（電極間間隔を2mm）を有し、ロール部直下に向かって長さ3mmのガスガイドをとり付け、サイドをふさぎ先端のみを開放する機構の装置とした。被処理基材としてガラス基板をノズルから1mm離して配した。処理ガスとしてCF₄100%を流量1SLMで流し、放電出力500W、周波数10kHzを電極に印加し、5分間基材をエッチング処理した。エッチング後、基材表面を探針式の表面形状測定装置でエッチング深さを測定したところ0.5μmの深さに異方性をもってエッチングされていた。また、放電部にはオレンジ色の特徴的な発光色がみられた。

【0094】

【発明の効果】本発明の常圧プラズマ処理方法は、高速処理及び大面積処理に対応可能でかつ、被処理基材に熱的、電氣的ダメージを与えない簡便な装置構成による処理方法であるので、半導体製造工程で用いられる種々の方法を始めとして、あらゆるプラズマ処理方法において、インライン化及び高速化を実現するのに有効に用いることができる。これにより、処理時間の短縮化、コスト低下が可能になり、従来では不可能あるいは困難であった様々な用途への展開が可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のパルス電界の例を示す電圧波形の図である。

【図2】本発明の電極の形状の組み合わせを説明する図である。

【図3】本発明の放電プラズマ処理装置の例を示す図である。

【図4】本発明の放電プラズマ処理装置の例を示す図である。

【図5】本発明の放電プラズマ処理装置の例を示す図である。

【図6】本発明のノズル体の一例を示す図である。

【図7】図6の縦方向の断面図である。

【図8】本発明の放電プラズマ処理装置の例を示す図である。

【図9】本発明の放電プラズマ処理装置の例を示す図である。

ある。

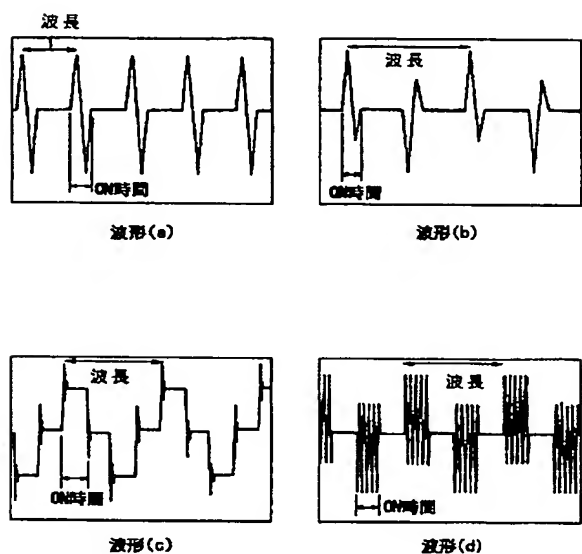
【図10】本発明の放電プラズマ処理装置の例を示す図である。

【符号の説明】

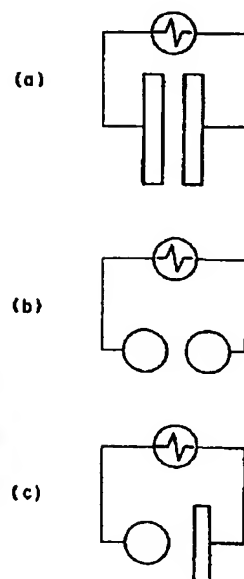
- 1 電源（高電圧パルス電源）
- 2、2'、3、3' 電極
- 4 固体誘電体
- 5 ガス吹き出し口
- 6 ノズル体
- 6' ガード
- 7 ガス導入口
- 9 放電空間

- 10 ガス排気筒
- 14 被処理基材
- 15 支持台
- 16 薄膜
- 20 搬送ロボット
- 21 カセット
- 22 アーム
- 30 ケーシング
- 31 斜板
- 32 多孔板
- 33 処理ガス流通孔
- 41、42、43 搬送ベルト

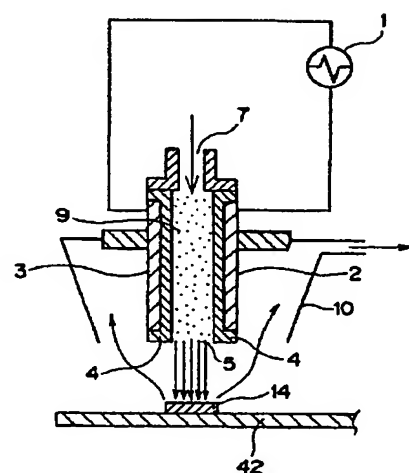
【図1】



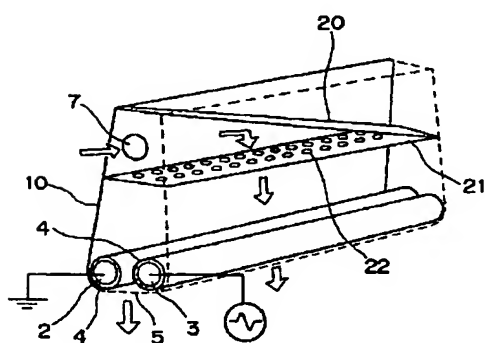
【図2】



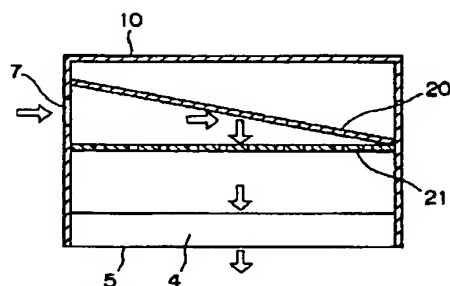
【図3】



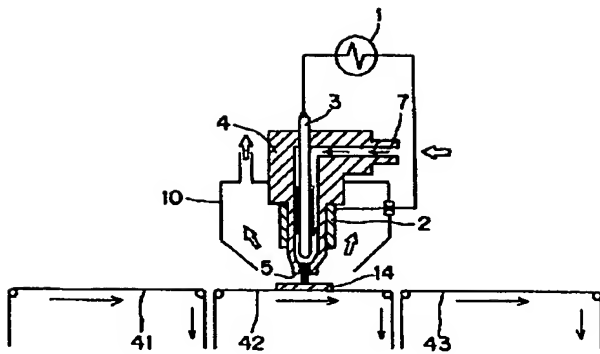
【図6】



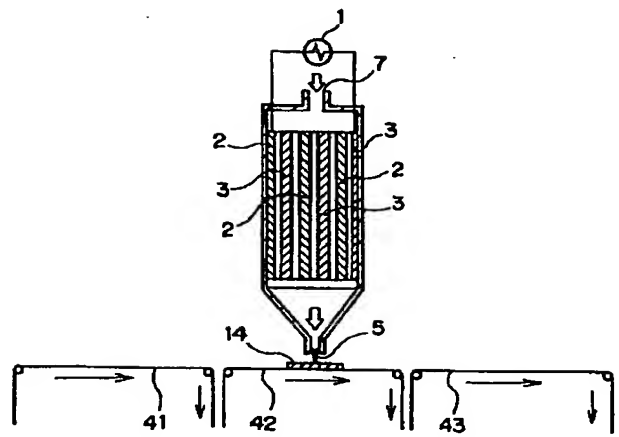
【図7】



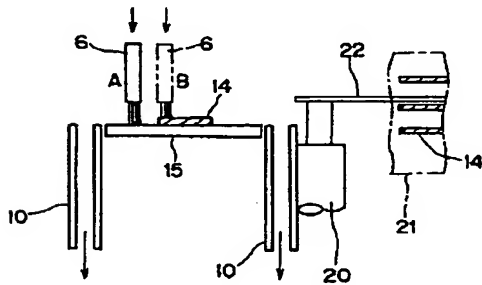
【図 4】



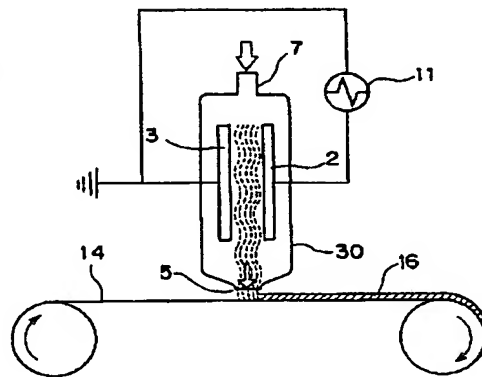
【図 5】



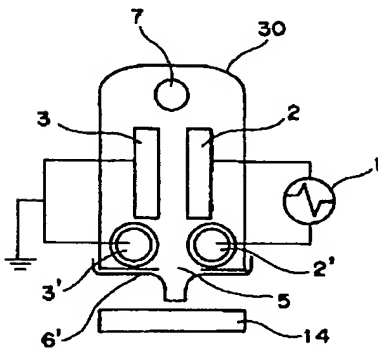
【図 8】



【図 9】



【図 10】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

H05H 1/46

識別記号

F I

H01L 21/302

テ-マ-ド* (参考)

N

(72) 発明者 湯浅 基和

大阪府三島郡島本町百山 2-1 積水化学

工業株式会社内

F ターム(参考) 4G075 AA24 AA30 BC04 BC06 BC07
BC10 CA47 CA62 CA63 DA18
EB41 EB42 EB43 EC01 EC21
EE01 EE02 EE12 FB01 FB02
FB06 FB12 FC15
5F004 AA14 BA04 BB11 BB29 BD01
BD04 DA23 DA26
5F045 AA08 AB03 AB04 AB33 AB34
AE29 DP22 EH08 EH13

Japanese Unexamined Patent Publication No. 2002-237480

Inventor : Koji SHIMONISHI
Inventor : Takuya YARA
Application No. : 2001-200835
Date of filing : July 2, 2001
Applicant : Sekisui Chemical
Unexamined Publication Date: August 23, 2002
Priority Application No. :2000-229322
Priority Date : July 28, 2000
Priority Application No. : 2000-369489
Priority Date : December 5, 2000
Title of the Invention : Discharge Plasma Treating Method

[Abstract]**[Object]**

To provide a normal pressure plasma treating method which enables treatment of large-area substrate materials, and uniform and high-speed treatment, and which, in addition, does not cause damage to the substrate material.

[Means]

A discharge plasma treating method is characterized in that , under a pressure in the vicinity of atmospheric pressure, a solid dielectric is installed on at least one of opposing surfaces of opposing electrodes, a treating gas is introduced between the electrodes and a pulse-shaped electric field is applied to generate discharge plasma which is introduced to and brought into contact with the substrate material to be treated and arranged outside of the discharge space. By employing this method, large-sized substrate materials can be easily treated and an electrical and thermal load to the substrate material during the treatment can be reduced.

【Claims】**【Claim 1】**

A discharge plasma treatment method characterized in that, under a pressure in the vicinity of atmospheric pressure, a solid dielectric is installed on at least one of opposing surfaces of opposing electrodes, treating gas is introduced between the electrodes and a pulse-shaped electric field is applied to obtain discharge plasma which is introduced to a substrate material to be treated and located outside a discharge space and which is brought into contact with the substrate material.

【Claim 2】

The discharge plasma treatment method set forth in claim 1 characterized in that the opposing electrodes are parallel planar plate electrodes.

【Claim 3】

The discharge plasma treatment method set forth in claim 1 or 2, characterized in that the opposing electrodes are a combination of a plurality of parallel planar plate electrodes.

【Claim 4】

The discharge plasma treatment method set forth in claim 1, characterized in that the opposing electrodes are roller electrodes.

【Claim 5】

The discharge plasma treatment method set forth in claim 1, characterized in that the opposing electrodes are a combination of opposing parallel planar plate electrodes and roller electrodes.

【Claim 6】

The discharge plasma treatment method set forth in any one of claims 1 to 5, wherein a guide is provided in a substantially vertical manner from an outlet for the plasma generated by the opposing electrodes toward the substrate material to be treated.

【Claim 7】

The discharge plasma treatment method set forth in any one of claims 1 to 6, wherein one side of the outlet for the plasma generated by the opposing electrodes is 250 mm or more.

【Claim 8】

The discharge plasma treatment method set forth in any one of claims 1 to 7, wherein the degree of surface roughness of the electrodes and/or solid dielectric is 10 μ m or lower.

【Claim 9】

The discharge plasma treatment method set forth in any one of claims 1 to 8, wherein the temperature of the substrate material to be treated is 120°C or lower.

【Claim 10】

The discharge plasma treatment method set forth in any one of claims 1 to 9, characterized in that the pulse-shaped electric field has a pulse leading edge/trailing edge time of 10 μ s or lower.

【Claim 11】

The discharge plasma treatment method set forth in any one of claims 1 to 10, characterized in that the pulse-shaped electric field has a field

intensity of 10 to 1000kV/cm.

【Claim 12】

The discharge plasma treatment method set forth in any one of claims 1 to 11, characterized in that when the plasma is brought into contact with the substrate material to be treated, a preliminary discharge is carried out until the discharge state is stabilized and then, the plasma is brought into contact with the substrate material to be treated.

【Claim 13】

The discharge plasma treatment method set forth in claim 12, characterized by including a nozzle holding mechanism for moving a gas outlet nozzle on the substrate surface after the preliminary discharge.

【Claim 14】

The discharge plasma treatment method set forth in any one of claims 1 to 13, characterized in that the treatment applied to the substrate material to be treated is simultaneously applied to the front and rear surfaces of the substrate material to be treated by using the plasma from a plurality of opposing electrodes.

【Detailed Description of the Invention】

【0001】

【Technical Field to which the Invention Pertains】

The present invention relates to a normal pressure plasma treatment method carried out under atmospheric pressure or a pressure close to it, and more particularly, a method for treating by normal pressure plasma a body to be treated which is spaced apart from a discharge space.

[0002]

[Background Art]

Conventionally, a method has been utilized to generate glow-discharge plasma under low-pressure conditions for improving a surface condition of a body to be treated or for forming a thin film on a body to be treated. The treatments carried out under these low-pressure conditions require a vacuum chamber, an evacuation device or the like, thereby increasing the cost of the surface treating apparatus. Thus, this apparatus was almost never used for treating large-area substrate or the like. Therefore, a method is proposed for generating discharge plasma under atmospheric pressure or a pressure close to this.

[0003]

So far, as atmospheric plasma treatment methods, a method for carrying out treatment under a helium atmosphere is disclosed in the Japanese Unexamined Patent Publication Hei. 2-48626, and a method for carrying out treatment under an atmosphere consisting of argon, acetone and/or helium is disclosed in the Japanese Unexamined Patent Publication Hei. 4-74525,. However, since both of the above two methods generate plasma in a gas atmosphere containing organic compounds such as helium or acetone, or the like, the gas atmosphere to be used is limited. Further, helium is expensive and is commercially disadvantageous. Also, in the case that the gas atmosphere contains organic compounds, the organic compounds themselves are likely to react with the body to be treated, resulting in that a desired surface condition improving treatment. can not

sometimes be carried out.

【0004】

According to a general normal pressure plasma treatment method, a method is employed that primarily, a body to be treated is placed within a treatment bath, and between parallel planar plate electrodes covered by a solid dielectric, treatment gas is introduced into the treatment bath, a voltage is applied to the electrodes, and the thus-generated plasma is used to treat the body to be treated, as described in the Japanese Unexamined Patent Publication Hei 6-2149 and Japanese Unexamined Patent Publication Hei 7-85997. According to such a method, the body to be treated is placed entirely within the discharge space, which leads to a problem that the body to be treated is likely to be damaged.

【0005】

In order to solve this problem, a gun-like plasma treating apparatus which has a plasma gas outlet provided at a tip thereof has been developed as an apparatus which facilitates plasma treating only for specific portions of the body to be treated and enables successive treating of the body to be treated. For instance, Japanese Unexamined Patent Publication Hei 11-215304 and Japanese Unexamined Patent Publication Hei 11-260-597 disclose a plasma treating apparatus which comprises a cylindrical reaction tube provided with external electrodes and inner electrodes, cooling means provided on both electrodes to generate glow discharge inside the reaction tube and spray the plasma jet from the reaction tube onto the body to be treated. However, since the above apparatus employs plasma generated by

alternating current, a process must be added for cooling high-temperature elements. This reduces efficiency and leads to a problem that streamer discharge is still likely to occur. Also, the outlet is small, which leads to a problem that a large surface substrate requires a long time to be treated and further, it is difficult to treat the body uniformly.

【0006】

【Problems to be Solved by the Invention】

In view of the above problems, an object of the present invention is to provide a normal pressure plasma treatment method whereby treating of large areas and at high speed is enabled, and no damage is caused to the substrate material.

【0007】

【Means to Solve the Problems】

As a result of the research conducted by the inventors to solve the above problems, it was discovered that when the plasma generated under atmospheric pressure conditions by using a pulse-shaped electrical field, is brought into contact with the substrate material to be treated disposed outside the discharge space, treatment can be carried out uniformly and at high speed, and without damaging the substrate material. Thus, the present invention was made .

【0008】

Namely, the invention of Claim 1 is a discharge plasma treatment method characterized in that, under a pressure in the vicinity of atmospheric pressure, a solid dielectric is installed on at least one of opposing surfaces of

opposing electrodes, treating gas is introduced between the electrodes and a pulse-shaped electric field is applied to obtain discharge plasma which is introduced to a substrate material to be treated and located outside a discharge space and which is brought into contact with the substrate material.

[0009]

Also, the invention of Claim 2 is the discharge plasma treatment method set forth in claim 1 characterized in that the opposing electrodes are parallel planar plate electrodes.

[0010]

Also, the invention of Claim 3 is the discharge plasma treatment method set forth in claim 1 or 2, characterized in that the opposing electrodes are a combination of a plurality of parallel planar plate electrodes.

[0011]

Further, the invention of Claim 4 is the discharge plasma treatment method set forth in claim 1, characterized in that the opposing electrodes are roller electrodes.

[0012]

Further, the invention of Claim 5 is the discharge plasma treatment method set forth in claim 1, characterized in that the opposing electrodes are a combination of opposing parallel planar plate electrodes and roller electrodes.

[0013]

Further, the invention of Claim 6 is the discharge plasma treatment

method set forth in any one of claims 1 to 5, wherein a guide is provided in a substantially vertical manner from an outlet for the plasma generated by the opposing electrodes toward the substrate material to be treated.

【0014】

Further, the invention of Claim 7 is the discharge plasma treatment method set forth in any one of claims 1 to 6, wherein one side of the outlet for the plasma generated by the opposing electrodes is 250 mm or more.

【0015】

Further, the invention of Claim 8 is the discharge plasma treatment method set forth in any one of claims 1 to 7, wherein the degree of surface roughness of the electrodes and/or solid dielectric is 10 μ m or lower.

【0016】

Further, the invention of Claim 9 is the discharge plasma treatment method set forth in any one of claims 1 to 8, wherein the temperature of the substrate material to be treated is 120°C or lower.

【0017】

Further, the invention of Claim 10 is the discharge plasma treatment method set forth in any one of claims 1 to 9, characterized in that the pulse-shaped electric field has a pulse leading edge/trailing edge time of 10 μ s or lower.

【0018】

Further, the invention of Claim 11 is the discharge plasma treatment method set forth in any one of claims 1 to 10, characterized in that the pulse-shaped electric field has a field intensity of 10 to 1000kV/cm.

[0019]

Further, the invention of Claim 12 is the discharge plasma treatment method set forth in any one of claims 1 to 11, characterized in that when the plasma is brought into contact with the substrate material to be treated, a preliminary discharge is carried out until the discharge state is stabilized and then, the plasma is brought into contact with the substrate material to be treated.

[0020]

Further, the invention of Claim 13 is the discharge plasma treatment method set forth in claim 12, characterized by including a nozzle holding mechanism for moving a gas outlet nozzle on the substrate surface after the preliminary discharge.

[0021]

Further, the invention of Claim 14 is the discharge plasma treatment method set forth in any one of claims 1 to 13, characterized in that the treatment applied to the substrate material to be treated is simultaneously applied to the front and rear surfaces of the substrate material to be treated by using the plasma from a plurality of opposing electrodes.

[0022]

[Embodiments of the Invention]

The present invention is a discharge plasma treatment method wherein a solid dielectric is installed on at least one of opposing surfaces of opposing electrodes under a pressure in the vicinity of atmospheric pressure, treatment gas is introduced between the electrodes and a pulse-shaped

electric field is applied across the electrodes to obtain discharge plasma which is introduced to a substrate material to be treated disposed at a position spaced apart from a discharge space, and brought into contact with the substrate material. The invention is described in detail in the following.

【0023】

The term under a pressure in the vicinity of atmospheric pressure denotes under a pressure of $1.333 \times 10^4 \sim 10.664 \times 10^4$ Pa. The pressure in the range of $9.331 \times 10^4 \sim 10.397 \times 10^4$ Pa is preferable for facilitating pressure adjustment and simplification of the device .

【0024】

It is known that under pressure in the vicinity of atmospheric pressure, gasses other than specific gases such as helium, ketone and the like are stable, and the plasma discharge state is not maintained and instantly shifts to an arc discharge state. However, it is assumed that by applying a pulse-shaped electric field, a cycle is realized wherein discharge is stopped before shifting to arc discharge and discharge is started again.

【0025】

According to the method of the present invention in which a pulse-shaped electric field is applied under a pressure in the vicinity of atmospheric pressure, first, it becomes possible to generate discharge plasma stably in an atmosphere which does not contain components such as helium or the like requiring a long time to shift from a plasma discharge state to an arc discharge state.

【0026】

According to the method of the invention, it is possible to generate glow discharge plasma irrespective of the type of gas present in the plasma-generating space. Widely known plasma treatment carried out under low-pressure conditions and atmospheric plasma treatment carried out under specific gas atmosphere required that treatment be carried out in an air-tight container which is blocked out from external atmosphere. However, according to the glow discharge plasma treatment method of the invention, treatment can be carried out in open systems or in low-pressure systems which prevents free washout of gases.

[0027]

Since a high-density plasma state can be achieved by treating under atmospheric pressure, this method is highly advantageous in the manufacturing process of semiconductor elements with successive treatment or the like. Two operations of the present invention relate to realization of the above high-density plasma state.

[0028]

According to a first operation, by applying a pulse-shaped electric field having steep leading edges of the pulse, the electric field intensity being 0.5~250 kV/cm and the pulse rising time being 100 μ s or less, gas molecules present in the plasma generating space are efficiently excited. Application of a pulse-shaped electric field having a slow rising edge of the pulse corresponds to application of energy having different intensities in a step-wise manner, and first, molecules ionized at a low energy, namely molecules having a small first ionization potential are given priority to

excitation, after which, molecules which are already ionized upon applying a high energy are excited to an even higher level, thereby making it difficult to effectively ionize molecules present in the plasma generating space. Contrary to this, according to a pulse-shaped electric field having a pulse rising time of 100 μ s or less, by applying energy simultaneously to the molecules present in the space, the absolute number of molecules which are in an ionized state in the space becomes large, namely, a high density plasma is obtained.

【0029】

According to a second operation, by stably obtaining plasma in an atmosphere of a gas other than helium, molecules having more electrons than helium, namely molecules having a higher molecular weight than helium are selected as atmosphere gas, and as a result, an electron-dense space is realized. Generally, molecules having a larger number of electrons are more easily ionized. As described in the above, helium is a component which is ionized with difficulty, however, once it has been ionized, it does not shift to an arc-discharge state but remains in a glow-plasma state for a long period, and thus, it has been used as atmosphere gas for the atmospheric pressure plasma. However, if shifting of the plasma discharge state to arc discharge state can be prevented, molecules which are easy to ionize and have a large atomic mass number may be advantageously used to increase the absolute number of molecules which are in an ionized state in the space, thereby increasing the density of plasma. In the conventional art, it was impossible to generate glow-discharge plasma in an atmosphere other than

that comprising 90% of helium or more. A technology for discharging plasma with a sine wave in an atmosphere comprised of argon and acetone is disclosed solely in Japanese Unexamined Patent Publication Hei 4-74525, however, the follow-up tests conducted by the inventors of the present invention show that treatment cannot be carried out stably and at high speed at a practical level. Further, since the atmosphere contains acetone, treatments for purposes other than hydrophilication cannot be favorably carried out.

[0030]

As described in the above, the present invention enables, for the first time, to obtain stable glow discharge in an atmosphere containing an excess of molecules having a larger number of electrons than helium molecules, specifically, an atmosphere containing compounds of 10% by volume, having a molecular weight of 10 or more. With this, a high-density plasma state which is favorable for surface treatment can be realized.

[0031]

The type of gas to be used as treating gas in the present invention is not particularly limited and a variety of kinds of gases can be employed, depending on the purpose of treatment, so long as they generate plasma by application of an electric field, more preferably, a pulse-shaped electric field.

[0032]

A gas containing silane such as SiH_4 , Si_2H_6 , SiCl_4 , SiH_2Cl_2 , $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ or the like is used as source gas constituting an ingredient for forming an amorphous silicone film, a polysilicone film, or the gas containing silane and

anhydrous ammonia, nitrogen-containing gas such as nitrogen gas are used to form a SiN film, and the nitrogen-containing gas and oxygen-containing gas such as O₂, O₃ or the like are used to form an SiON film, respectively.

[0033]

Also, an oxide film such as SiO₂ or the like is obtained from a silane-containing gas such as SiH₄, Si₂H₆, tetraethoxysilane, etc and oxygen gas.

[0034]

Also, Al(CH₃), In(C₂H₅)₃, MoCl₆, WF₆, Cu(HFACAc)₂, TiCl₄ and the like, or mixed gas containing silane gas such as SiH₄ or the like can be used to form a metallic thin film such as Al, In, Mo, W, Cu or the like, and a metal silicide thin film such as TiSi₂, WSi₂ or the like.

[0035]

Also, In(Oi-C₃H₇)₃, Zn(OC₂H₅)₂, In(CH₃)₃, Zn(C₂H₅)₂ or the like can be used to form a transparent conductive film such as In₂O₃+Sn, SnO₂+Sb, ZnO+Al or the like.

[0036]

Further, a BN film is formed from B₂H₆, CCl₄ and NH₃ gas or the like, a SiOF film is formed from a SiF₄ gas and oxygen gas or the like, and a polymer film or the like is formed from HSi (OR)₃, CH₃Si(OR)₃, (CH₃)₂Si(OR)₂ and the like.

[0037]

Also, an oxide film or the like such as Ta₂O₅, Y₂O₃, HfO₂, ZnO₂ is formed from Ta(OC₂H₅)₅, Y(OiC₃H₇)₃, Y(C₂H₅)₃, Hf(OiC₃H₇)₄, Zn(C₂H₅) or the

like.

【0038】

Also, a DLC film can be formed from a carbon-containing gas such as CO_2 , CH_4 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ or the like.

【0039】

Also, fluorine-containing compound gas such as CF_4 , C_2F_6 , CF_3CFCF_2 , C_4F_8 or the like, oxygen-containing compound gas such as O_2 , O_3 , H_2O , CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ or the like, nitrogen-containing compound gas such as N_2 and NH_3 or the like, sulfur-containing compound gas such as SO_2 , SO_3 or the like, polymerized hydrophile monomer gas such as acrylic acid, polyethylene glycol ester dimethacrylate or the like can be used as needed.

【0040】

Also, halogen gas can be used for etching or dicing, oxygen gas can be used for ashing, resist processing and removing of organic contaminants, and plasma made of inert gas such as argon, nitride or the like can be used for surface cleaning or for surface modification treatments.

【0041】

In the present invention, the above source gases may be used as treating gases, however, due to considerations such as economic efficiency and safety and the like, the source gas is diluted by means of diluent gas and the resulting gas can be used as treating gas. Rare gas such as neon, argon, xenon and the like, nitrogen gas and the like are given as examples of diluent gases. These can be used both individually as well as in a mixture of two or more types of gases. Conventionally, treatment was carried out in the

presence of helium under a pressure in the vicinity of atmospheric pressure, however, according to the method of the invention of applying an electric field, more preferably a pulse-shaped electric field, it is possible to carry out a stable treatment in argon and nitrogen gas atmospheres which are more economic as compared to treatment in helium, as described hereinbefore.

[0042]

Conventionally, treatment was carried out in an atmosphere containing an excess of helium, under a pressure in the vicinity of an atmospheric pressure. However, according to the method of the present invention, stable treatment can be carried out in an atmosphere of argon, nitrogen or the like which are more economic in comparison to helium. Further, a high-density plasma state is realized by carrying out treatment in an atmosphere of gas having a large molecular weight and an even larger number of electrons. This can increase speed of treatment and provide industrial advantages.

[0043]

The mixing ratio of the source gas and the diluent gas is determined in accordance with the type of the diluent gas to be used. The consistency of the source gas is preferably 0.01~10% by volume of treatment gas, more preferably 0.1~10% by volume.

[0044]

The material for the electrodes may be simple metal such as copper, aluminum or the like, alloys such as stainless steel, brass or the like, or intermetallic compounds or the like. The shape of the electrodes is not

particularly limited, however, it is preferable that the distance between opposing electrodes is kept constant in order to avoid occurrence of arc discharge due to concentration of the electric field. The following types are given as configurations of electrodes satisfying these conditions: parallel planar plate-type, cylinder-type, cylinder opposing plate-type, sphere-opposing plate-type, hyperbolic opposing plate-type, co-axial cylinder-type structures or combinations of two or more of these types.

[0045]

Also, in place of the substantially uniform structure, a cylinder opposing cylinder-type having a large cylinder curvature can be used as opposing electrodes because the ratio of field concentration which causes arc discharge is low. Preferably, the curvature is at least of the radius 20mm or larger. The curvature depends on the permittivity of the solid dielectric, however at a curvature equal to or smaller than the above value, arc discharge is easily generated due to concentration of the electric field. If the respective curvatures are equal to or larger than the above value, the curvatures of opposing electrodes may differ. Since with a larger curvature, the curvature becomes closer to the plate, more stable discharge can be obtained, and the curvature is thus preferably set to radius of 40mm or larger.

[0046]

Further, it is sufficient that the solid dielectric is disposed on at least one opposing surface of a pair of electrodes for generating plasma. The pair of electrodes may be opposed to each other with an adequate space

thereinbetween to avoid a short circuit, or they may also be disposed perpendicular to each other.

【0047】

The solid dielectric is disposed on one of opposing surfaces of the electrodes or on the opposing surfaces of both electrodes. In this case, the solid dielectric is adhered to the electrode on the side which is grounded and the solid dielectric is configured to cover completely the opposing surface of the electrode to which it adheres.

. In case there are portions at which the electrodes oppose each other and are not covered by the solid dielectric, these portions are likely to generate arc discharge.

【0048】

The solid dielectric may have a sheet-like shape or a film-like shape, and preferably may have a thickness of 0.01~4mm. If the solid dielectric is too thick, a high power voltage is required to generate discharge plasma, whereas if it is too thin, breakdown of insulation may occur at the time of applying power voltage which may lead to arc discharge being generated. A container-like shape may also be used for the solid dielectric.

【0049】

The material for the solid dielectric includes, for instance, plastic such as polytetrafluoroethylene, polyethylene terephthalate, glass, metal oxides such as silicon dioxide, aluminum oxide, zirconium dioxide, titanium dioxide, etc., double oxides, etc. such as barium titanate or the like.

【0050】

In particular, by using a solid dielectric having a specific permittivity of 10 or higher in an environment at a temperature of 25°C, high density discharge plasma can be generated at a low power voltage, which improves efficiency of treatment. The upper limit of the specific permittivity value is not particularly limited, however, actual materials having a specific permittivity of around 18, 500 are available and can be employed in the present invention. Particularly, the specific permittivity of the solid dielectric is preferably 10~100. Metal oxides such as zirconium dioxide, titanium dioxide, and the like, double oxides, etc. such as barium titanate or the like can be given as concrete examples of the material for the solid dielectrics having a specific permittivity of 10 or more.

【0051】

The distance between the electrodes is appropriately determined in consideration of the thickness of the solid dielectric, the intensity of the power voltage to be applied, the intended purpose for using the plasma, and is preferably set to 1~50mm. In case the distance is less than 1mm, there are cases that this distance is insufficient to dispose the electrodes with a space interval therebetween, whereas if it exceeds 50mm, it becomes difficult to generate discharge plasma uniformly.

【0052】

A plurality of discharge spaces can be defined by providing not just a pair of electrodes, but a plurality of electrodes which are opposed to each other and are provided with the solid dielectric. By defining a plurality of discharge spaces, it is possible to generate a large volume of plasma for

treating gas, which can speed up the process.

【0053】

Preferably, the surface of the solid dielectric or the surface of the electrode which is not covered by the solid dielectric and is in the discharge space have a degree of surface roughness of 10 μ m or less, to enable uniform discharge. Therefore, the surfaces of the solid dielectric and electrode are preferably subjected to grinding.

【0054】

A description is given of the pulse-shaped electric field of the invention. Fig. 1 shows an example of voltage pulse waveform. (a) and (b) are impulse-type waveforms, (c) is a pulse-type waveform and (d) is a modulated waveform. In Fig. 1, an example is given of a pulse obtained by repeatedly applying a negative and positive voltage, however, a pulse obtained by applying a voltage having either a positive or negative polarity may be employed. Also, a pulse-shaped electric field superimposed with electric current may be applied. The waveform of the pulse-shaped electric field of the invention is not limited to the waveforms exemplified herein, and it may be further modulated using a pulse having a different waveform, pulse rising time and frequency. Such modulation is suitable for carrying out successive surface treating at high speed.

【0055】

The rising time and/or falling time of the pulse-shaped electric field is preferably 10 μ s or lower. If the time exceeds 10 μ s, the discharge state becomes unstable and is likely to shift to arc discharge, making it difficult to

maintain a high-density plasma state by the pulse-shaped electric field. The shorter the rising time and falling time, the more efficient the ionization of gas at the time plasma is generated. However, it is actually difficult to realize a pulse-shaped electric field with a rising time of less than 10ns. More preferably, the rising time is 10 ns~10 μ s. The rising time as used herein denotes the time when voltage changes successively and is positive, while the falling time denotes the time when voltage changes successively and is negative.

[0056]

Preferably, the falling of the pulse-shaped electric field is steep, and the time scale is preferably 10 μ s or lower, as is similar to the rising time. The rising time and falling time differ according to the technique for generating the pulse-shaped electric field, however, they can be preferably set to be equal to each other.

[0057]

The field intensity of the pulse-shaped electric field is preferably set to be 10~1000kV/cm. If the field intensity is less than 10kV/cm, processing time becomes too long, whereas if it exceeds 1000kV/cm, arc discharge is easily generated.

[0058]

The frequency of the pulse-shape electric field is preferably 0.5~100 kHz. If the frequency is less than 0.5 kHz, the processing time becomes too long because the density of the plasma is low, whereas if the density exceeds 100 kHz, arc discharge is easily generated. More preferably, the frequency

is 1~100kHz, and by applying a pulse-shaped electric field having such a high frequency, it is possible to greatly increase the processing speed.

[0059]

The duration time for one pulse in the pulse-shaped electric field is preferably 0.5~200 μ s. If the time is less than 0.5 μ s, the discharge state becomes unstable, whereas if it exceeds 200 μ s, the discharge state may easily shift to an arc discharge state. More preferably, the time is 3~200 μ s. Here, the duration time for one pulse, of which an example is shown in Fig. 1, denotes the duration of one pulse during an ON-state in a pulse-shaped electric field consisting of repeated ON and OFF states.

[0060]

In the present invention, the means for bringing the plasma into contact with the substrate material to be treated is a method wherein plasma generated between opposing electrodes is conducted towards the substrate material to be treated which is disposed outside of the discharge space and is brought into contact with the substrate material.

[0061]

According to the method of the present invention, the substrate material is not directly exposed to a high-density plasma space and the electrical and thermal load to the substrate material is reduced. In particular, this method can be used for treating silicone wafers integrated with electric circuits by means of a plastic film having a low melting point.

[0062]

A method wherein the solid dielectric is elongated to form a plasma

induction nozzle and plasma is sprayed towards the substrate material to be treated which is disposed outside of the discharge space is given as a concrete example of such a method. Here, combinations of parallel-planar-plate electrodes and elongated nozzle, coaxial cylinder-type electrodes and cylindrical nozzle can be employed. The combination of parallel-planar-plate electrodes and elongated nozzle is preferably used since it makes possible the treating of large areas. The material of the nozzle is not necessarily the solid dielectric, but it may also be metal, or the like so far as it is insulated from the electrodes.

[0063]

Since discharge plasma is easily diffused at low-pressure, it is preferable to provide a guide running from the plasma outlet for the plasma generated by the opposing electrodes, towards the substrate material to be treated in a substantially vertical manner, in order to conduct the plasma to the intended portion of the substrate material to be treated. This guide enables prevention of diffusion of plasma.

[0064]

In view of treating large-area substrate materials, the gas outlet at the tip of the nozzle is preferably 50 mm or more. To use the generated plasma more efficiently, the discharge space should be configured to be close to the gas outlet. Thus, the electrode has a shape that runs along the shape of the gas outlet and is preferably 50 mm or more. Specifically, combinations of (a) a parallel planar plate electrode having a long side, or (b) roller electrode and roller electrode, (c) roller electrode and plate electrode,

and (d) roller electrode and curved-surface electrode are preferable. Figs. 2 shows cross-sections (views taken in the plane perpendicular to the long side direction) of the electrode. In order to treat large surfaces at a high speed using such an electrode, an electrode having a larger size in the long side direction than the substrate material is used, and the substrate material or the electrode is moved in the direction perpendicular to the long side direction. Since the present invention employs pulse-shaped electric field, stable discharge can be maintained even when an electrode having a size which exceeds 50 mm is used, thereby making it possible to treat the entire surface of the substrate material uniformly. In order to treat the surface uniformly, while it passes the electrodes, the gas is preferably made to be uniform in the long side direction.

[0065]

The method of the invention can also be used in a multi-chamber system. Specifically, plasma devices having different gas and treating conditions are arranged in the conveying direction, and by carrying out film forming, etching and washing processes in every device, these processes can be carried out successively in lump. In such a multi-chamber system, combinations of the plasma treatment method of the present invention and other methods can be employed. By using a multi-stage device consisting of a plurality of sets of electrodes, the treating speed can be increased and gas of a different type can be introduced at each stage, respectively, to form multi-layer films. Further, the contacting process of the present invention is not limited to treating in multiple stages a single side of the substrate

material to be treated by employing a plurality of opposing electrodes for generating plasma, but it may also include treating both surfaces of the substrate material. Generally, since the discharge conditions are very restricted under normal pressure plasma, and the effects of the plasma are limited, the shift of the process to the back surface can be easily avoided and it is possible to subject a front surface and a back surface to different plasma treatments simultaneously by means of a remote source that generates a different kind of plasma. In particular, it is possible to treat a front surface and a back surface with plasmas generated based on different types of gases, by changing the treating gas to be flown between the opposing electrodes.

【0066】

The method of the present invention may also be used in combination with a method wherein a substrate material is disposed within a discharge space of the plasma generated between opposing electrodes and the plasma is brought into contact with the substrate material.

【0067】

Compared to the conventional high-temperature treatment, the plasma treatment of the present invention is characterized in that treating can be carried out at a low temperature, namely 120°C or less. Since treating is carried out at such low-temperature, the treatment can also be applied in particular to substrate materials which are sensitive to thermal damage or the like. Also, the temperature can be controlled by attaching a cooling mechanism or the like to the conveying means, etc. for conveying the electrodes or the substrate material. Depending on the treatment, it is

possible to carry out treatments at a high temperature, by using a heating mechanism. With the method of the present invention, stable treating becomes possible even at high temperatures.

【0068】

According to the plasma treatment of the present invention, it is possible to treat the contact portion between the plasma and the substrate material and a vicinity thereof in an atmosphere of inert gas to thereby prevent the surface of the substrate material from oxidizing, and prevent the surface of the substrate material from contacting damp air and other impurities in the atmosphere, after the treatment.

【0069】

A gas curtain mechanism formed of inert gas, a mechanism for treating a surface in a container filled with inert gas, etc. are given as examples of a mechanism for maintaining a contact portion of the plasma and substrate material and a vicinity thereof in an atmosphere of inert gas.

【0070】

The gas curtain mechanism formed of inert gas includes a gas exhaust mechanism formed around a contact portion of the plasma and the substrate material and a vicinity thereof, and a gas curtain mechanism of inert gas formed around the gas exhaust mechanism, which can maintain the contact portion of the plasma and the substrate material and a vicinity thereof in an atmosphere of inert gas.

【0071】

According to the device of the present invention, a plasma generating

mechanism may be provided with a nozzle holding mechanism used for moving the gas outlet nozzle to the surface of the substrate material after a preliminary discharge is carried out from the initiation of voltage application to the electrodes until stabilization of the discharge state, , thereby suppressing the production of defective products.

[0072]

Further, as a means for conveying the substrate material, a conveying system consisting of a feed roller and a wind-up roller can be used if the substrate material is a film-like object, and a conveying system consisting of a transport conveyor, transfer robot or the like can be used if the substrate material is a sheet-like object.

[0073]

Concrete examples of the devices according to this invention are described herein with reference to the drawings. Fig. 3 is a view showing an example of a device provided with a device for spraying plasma gas onto the substrate material to be treated by means of a parallel planar plate type elongated nozzle, a device provided with a gas inlet formed in the periphery of the gas outlet nozzle, and a mechanism for transporting the substrate material to be treated. Reference numeral 1 denotes a power source, 2 and 3 denote electrodes, 4 denotes solid dielectrics, 5 denotes a gas outlet, 7 denotes a treating gas inlet, 42 denotes a transport belt, 9 denotes a discharge space, 10 denotes an exhaust gas tube and 14 denotes a substrate material to be treated. For example, the treating gas is introduced from the gas inlet 7 into the discharge space 9 in the direction of the arrow, and by

applying a pulse-shaped electric field across electrode 2 and electrode 3, plasma is sprayed out from the gas outlet 5. On the other hand, the substrate material to be treated 14 is carried near the gas outlet by the belt 42 in order to be treated. The gas after treatment is removed through the exhaust gas tube 10 and therefore it does not re-adhere to the substrate material to be treated to contaminate it. By using a transport belt 42 with a randomly adjustable feeding speed, the rate of treating can be changed, and a cooling and heating mechanism can also be provided. It is also possible to provide a nozzle holding mechanism for holding the whole nozzle at the exterior side of the body to be treated from when a voltage is applied to the electrodes to carry out a preliminary discharge, as needed, until plasma is stabilized. Also, an X-Y-Z moving mechanism can be provided for sweeping the substrate material to be treated.

[0074]

The gas exhausting mechanism is disposed in the vicinity of the outlet in Fig. 3, along the direction in which the gas is sprayed, but it can also be disposed at the periphery of the substrate material so as to exhaust gas in the direction in which the gas is sprayed and in a vertical direction, or so as to exhaust gas from a reverse side of the surface to be treated of the substrate material.

[0075]

Fig. 4 is a view showing an example of a device including a device for spraying plasma gas onto a substrate material using a cylindrical solid dielectric provided with a gas outlet, a device provided with a doughnut-like

gas inlet formed around the gas outlet nozzle, and a device provided with a mechanism for transporting the substrate material. Reference numeral 1 denotes a power source, 2 an exterior electrode, 3 an inner electrode, 4 a solid dielectric, 5 a gas outlet, 7 a treating gas inlet, 10 an exhaust gas tube, 14 a substrate material to be treated, and 41~43 transport belts, respectively. For instance, treating gas is introduced from the gas inlet 7 inside the tubular solid dielectric container in the direction of the outlined arrow and a pulse-shaped electric field is impressed between the electrode 2 disposed on the exterior side of the cylindrical solid dielectric container and inner electrode 3 disposed inside the tubular solid dielectric container, to thereby generate plasma which is sprayed out from the gas outlet 5. On the other hand, the transport process consists of first conveying the substrate material to be treated 14 by the carry-in belt 41, then conveying the substrate material to the gas outlet by the treating belt 42, treating the substrate material, and then, carrying it out by the carry-out belt 43. The gas after treating is removed through the exhaust gas tube 10 and it does not re-adhere to the substrate material to contaminate it. By using a transport belt with a randomly adjustable feeding speed, the rate of treating can be changed, and a cooling and heating mechanism can also be provided. It is also possible to provide a nozzle holding mechanism for holding the nozzle formed of a tubular solid dielectric at the exterior side of the substrate material from when a voltage is applied to between the electrodes to carry out a preliminary discharge, as needed, until plasma is stabilized. Also, an X-Y-Z moving mechanism can be provided for sweeping the substrate

material.

[0076]

Fig. 5 is a view showing an example of a method for treating a substrate material to be treated by using a device consisting of a nozzle body having a plurality of discharge spaces defined by a plurality of planar plate electrodes. Here, reference numeral 1 denotes a power source, 2 and 3 electrodes, 5 a gas outlet, 7 a treating gas inlet, 14 a substrate material to be treated, and 41~43 transport belts, respectively. Although not shown, the electrodes are covered by a solid dielectric. For instance, treating gas is introduced from the gas inlet 7 into the nozzle body formed with a plurality of discharge spaces in the direction of the outlined by arrow and a pulse-shaped electric field is applied between the electrode 2 and electrode 3, to thereby generate plasma which is sprayed out from the gas outlet 5. On the other hand, the transport process consists of first conveying the substrate material to be treated 14 by the carry-in belt 41, then conveying the substrate material to the gas outlet by the treating belt 42, treating the substrate material, and then, carrying it out by the carry-out belt 43. This device can be formed with a plurality of discharge spaces therein, and therefore it is preferably used for treating large-area substrate materials.

[0077]

Fig. 6 is a perspective view for describing a nozzle body using a roll electrode. Here, in order to describe an inner side of the nozzle body, a part of an outer casing is shown by a dotted line. Fig. 7 is a cross section taken along a longitudinal direction in Fig. 6. In Figs. 6 and 7, reference numeral

1 denotes a power source, 2 a ground roller electrode, 3 an impressed roller electrode, 4 a solid dielectric, 5 a plasma outlet, 7 a treating gas inlet, 30 a casing, 31 an inclined plate, 32 a multi-perforated plate, and 33 a treating gas circulation hole, respectively.

[0078]

The treating gas is introduced from the gas inlet 7 in the direction of the outlined arrow and the flow rate thereof is made uniform in a longitudinal direction by the inclined plate 31 and the multi-perforated plate 32. A pulse-shaped electric field is impressed between the roller electrodes to generate plasma which is sprayed out from the plasma gas outlet 5 onto the substrate material to be treated which is disposed nearby. The nozzle body can be provided with an X-Y-Z moving mechanism for sweeping the substrate material, and thus this device can be used for treating large-area substrate materials in a short time.

[0079]

Further, after a preliminary discharge is carried out from the initiation of application of voltage to the electrodes until the stabilization of discharge state, the gas outlet nozzle of the nozzle body of the invention is moved to oppose the surface of the substrate material, whereby it is possible to suppress the production of defective products. An outline of such a device is shown in Fig. 8.

[0080]

Fig. 8 shows an example wherein a plasma generating mechanism having a nozzle body holding mechanism is used. In this device wherein the

treating gas is introduced in the nozzle body 6 and plasma is sprayed onto the substrate material 14, the nozzle body 6 is held in position A during a preliminary discharge until the discharge state is stabilized, and after the discharge state has been stabilized, the nozzle body 6 is moved to location B opposing the surface of the substrate material 14 where the nitride film is to be formed, and deposition of the nitride film is started. Also, there is provided a ring-like hood 10 which surrounds a support substrate 15 and which makes it possible to discharge treating gas, and further, in combination with a transfer robot 20, the substrate material 14 can be inserted or withdrawn from a cassette 21. This enables efficient treating of the substrate material. The nozzle body holding mechanism can be used together with an X-Y-Z moving device for sweeping a nozzle body. Also, it can be accommodated in a container filled with inert gas.

[0081]

Fig. 9 shows an example of a device for processing the sheet-like substrate material. A container 30 formed with a gas inlet 7 and a gas outlet 5 is provided at an inner side thereof with, and at least one of opposing surfaces of opposing electrodes 2 and 3 has a solid dielectric arranged thereon. Source gas which has been excited between one electrode and the solid dielectric or between the solid dielectrics is successively sprayed out from a gas outlet 5 in the direction of the arrow onto a surface of the sheet-like or film-like substrate material 14 which is moved by means of the rollers, thereby forming a film 16 on the substrate material.

[0082]

Further, Fig. 10 shows an example of a device which uses a combination of a pair of parallel planar plate electrodes and a pair of cylinder-type electrodes. A container 30 formed with a gas inlet 7 and a gas outlet 5 is provided at an inner side thereof with a pair of parallel planar plate electrodes formed of electrodes 2 and 3 and a pair of cylinder-like electrodes formed of electrodes 2' and 3'. Further, a guide 6' is provided in a substantial vertical manner in front of the gas outlet 5 toward the substrate material to be treated 14. The source gas is excited between the electrodes to generate plasma and by rotating the cylinder-like electrode, a more uniform plasma can be obtained. Further, the guide 6 can concentrate plasma on the surface of the substrate material 14.

[0083]

According to the atmospheric pressure plasma discharge using the pulse-shaped electric field of the invention, plasma discharge can be directly generated between the electrodes under atmospheric pressure irrespective of the type of gas to be used. This enables to realize electrodes having a simplified construction, an atmospheric pressure plasma device with a simplified discharge sequence, and a simplified treating technique which enables to increase the speed of the operations. Also, the treating parameters can be adjusted in accordance with the parameters of pulse frequency, voltage and interval between electrodes, or the like.

[0084]

The treating method of the present invention can be used for forming insulating films, passivation films, oxide films for use for optical films, etc.,

EL films for use for light emission, nitride films for use for insulating films and passivation films, metallic films for use in catalysts for wiring and fuel cells, transparent conducting films for use as DLC for passivation, smoothness, and corrosion protection coating, electrodes to be placed on glass material, plastic material, low-k films to be used as high-frequency insulating films, high-k films for use in high-density memories, piezoelectric elements, poly-Si films for use in TFTs (LSI on glass substrate material), CVD films such as a-Si:H films for use in solar batteries.

[0085]

This treating method can also be effectively employed in the manufacturing process of semiconductors and electronic parts: ashing treatment of the photo-resist and descum, etc, isotropic and anisotropic etching treatment, washing treatments after removal of oxide film, removal of organic pollutants, etc., oxidization process, topping process, after-coating process and the like.

[0086]

[Examples]

Although the invention is described in detailed based on the examples, it is not limited to these examples only.

[0087]

Example 1

Here, the device of Fig. 3 is used. This device is provided with SUS parallel planar plate electrodes sized 200×50×8mm, the electrodes having alumina of 0.5mm thick coated on the surface thereof and being spaced apart

at an interval of 2mm. As substrate material to be treated is a circuit board, and as treating gas, mixed gas comprising oxygen 25% of total volume and argon gas 75% of total volume, the mixed gas being introduced at 10L/min. The washing treatment of the surface of the circuit board is carried out under the following conditions.

[0088]

Discharge conditions: waveform (a), rising/falling time 5 μ s, V_{P-P} 12kV, frequency 10 KHz, treating time 30 sec.

[0089]

The generated plasma is in a streamer-free, uniform discharge state, the temperature of the electrodes during the treatment is 60°C, the temperature of the board is 40°C, both temperature values being the maximum value. The treated circuit board was subjected to an operation test which showed that the circuit board functions properly. The amount of carbon present on the surface of the circuit board before and after treatment was measured by means of ESCA, the results showing 62 atom% before treatment and 5 atom% after treatment, and thus confirming an excellent washing performance.

[0090]

Example 2

Here, the treating gas to be used is drying air and is introduced at 20l/min, and V_{P-P} 20kV. The rest of the conditions are the same as in Example 1. The circuit board is subjected to a surface washing treatment under the above conditions. The generated plasma is in a streamer-free,

uniform discharge state, the temperature of the electrodes during the treatment is 60°C, the temperature of the board is 40°C, both temperature values being maximum values. The treated circuit board was subjected to an operation test which showed that the circuit board functions properly. The amount of carbon present on the surface of the circuit board before and after treatment was measured by means of ESCA, the results showing 62 atom% before treatment and 4 atom% after treatment, and thus confirming an excellent washing performance.

[0091]

Comparative Example

Here, a high-frequency voltage of 13.56 MHz, 250W is applied to across the electrodes. The rest of the conditions are the same as in Example 1. The circuit board is subjected to a surface washing treatment under the above conditions. Since a streamer discharge was observed and the temperature of the electrodes rose to 200°C or more, it was considered that it would be dangerous to continue treating under such conditions, and the treating was stopped 5 second after the voltage was applied. The treated circuit board was subjected to an operation test, but the board did not function. It is believed that the board was thermally damaged and a short circuit occurred.

[0092]

Comparative Example 2

Here, a high-frequency voltage of 13.56 MHz, 250W is applied to across the electrodes and mixed gas, as treating gas, comprises helium 45%

of total volume, argon gas 45% of total volume and oxygen 10% of total volume. The rest of the conditions are the same as in Example 1. The circuit board is subjected to a surface washing treatment under the above conditions. Here, a cooling device has been used to keep the temperature of the electrodes to below 200°C. Since a streamer discharge was observed, it was considered that it would be dangerous to continue treating under such conditions, and the treating was stopped 10 seconds after the voltage was applied. Next, a mixed gas of helium 90% of total volume and oxygen 10% of total volume was used as treating gas and the treating was carried out for 30 seconds. The temperature of the circuit board rose to 150°C. The treated circuit board was subjected to an operation test, but the board did not function. It is assumed that the board was thermally damaged and a short circuit occurred. The amount of carbon present on the surface of the circuit board before and after treatment was measured by means of ESCA, the results showing 62 atom% before treatment and 46 atom% after treatment.

【0093】

Example 3

The device of Fig. 10 comprises SUS parallel planar plate electrodes which are sized 200×50×8mm and have a surface thereof coated with alumina 0.5mm thick (interval between electrodes being 2mm), SUS roll electrodes which have a diameter of 25 mm and have a surface thereof coated with alumina 0.5mm thick (interval between electrodes being 2mm), a gas guide 3 mm long and attached such as to extend below the roller portion, and

a mechanism for blocking the side and opening only a tip of the gas guide 3. The glass board used as a substrate material to be treated is arranged 1 mm away from the nozzle. CF₄ 100% by volume is used as treating gas and is flown at a rate of 1SLM, a voltage having a discharge output of 500W and a frequency of 10kHz is applied to the electrodes and the board is subjected to etching treatment for 5 minutes. After etching, the etching depth on the surface of the board was measured with a probe-type surface shape measuring device, the measurements showing that the surface was etched anisotropically at an etching depth of 0.5 μ . Also, a characteristic orange luminescent color could be observed in the discharge portion.

[0094]

[Effects of the Invention]

The normal pressure plasma treating method of the present invention can be used for high-speed treating and large-sized material treating and is carried out by means of a device having a simplified structure and which does not cause thermal and electrical damage to the substrate material to be treated. This method can be effectively used for obtaining in-line treating and increasing the rate at which treatments are carried out in any plasma treatment methods, starting from the various methods used in the semiconductor manufacturing process. This method enables to reduce treating time and cost associated therewith, and offers possibilities of use in other various applications which were not possible or were difficult to carry out in conventional art.

[Brief Description of the Drawings]

Fig. 1 is a view of a voltage waveform showing an example of a pulse-waveform of the present invention.

Fig. 2 is a view for describing a combination of shapes of electrodes of the present invention.

Fig. 3 is a view showing an example of a discharge plasma treating device according to the present invention.

Fig. 4 is a view showing an example of a discharge plasma treating device of the present invention.

Fig. 5 is a view showing an example of a discharge plasma treating device of the present invention.

Fig. 6 is a view showing an example of a nozzle body of the present invention.

Fig. 7 is a section view of Fig. 6 as viewed from a vertical direction.

Fig. 8 is a view showing an example of a discharge plasma treating device of the present invention.

Fig. 9 is a view showing an example of a discharge plasma treating method of the present invention.

Fig. 10 is a view showing an example of a discharge plasma treating method of the present invention.

【Description of the Numerals】

- | | |
|--------------|--|
| 1 | power source (high-voltage pulse power source) |
| 2, 2', 3, 3' | electrodes |
| 4 | solid dielectric |
| 5 | gas outlet |

6	nozzle body
6'	guard
7	gas inlet
9	discharge space
10	gas exhaust tube
14	substrate material to be treated
15	support substrate
16	thin film
20	transfer robot
21	cassette
22	arm
30	casing
31	inclined plate
32	multi-perforated plate
33	treating gas circulation hole
41, 42, 43	transport belt

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record.**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.